

5. Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos através das diversas técnicas de caracterização dos suportes HMS (DDA), HMS (TDA) e SBA-15, assim como das diversas amostras de cobalto e/ou ferro suportadas nas sílicas mesoporosas sugerem as seguintes conclusões:

- A partir dos resultados de fisissorção de N_2 , foi verificado que a área específica BET, referente aos suportes, diminuiu com o aumento do diâmetro médio de poro. No caso do material HMS, esse decréscimo também ocorreu em função do aumento da cadeia do direcionador de estrutura. Os valores estimados para a área específica, o volume de poros e o diâmetro de poro para as sílicas mesoporosas, HMS e SBA-15, estão de acordo com trabalhos anteriormente publicados.
- Após a introdução do cobalto e/ou ferro nos suportes HMS e SBA-15, as medidas da área específica BET e do volume total de poros foram significativamente reduzidos em relação às do suporte original, sugerindo uma deposição de parte das nanopartículas nos poros dos respectivos suportes. Esse comportamento ocorreu em menor escala para a amostra Co-Fe/HMS (TDA) em relação às amostras monometálicas suportadas em HMS (TDA). Co-Fe/HMS (TDA) apresentou ainda, dentro da série HMS (TDA), valor do diâmetro de poro mais próximo do diâmetro de poro original do suporte HMS (TDA).
- O volume de poros e a área específica BET para as amostras bimetálicas suportadas em HMS decresceram com o aumento da cadeia do agente direcionador de estrutura.
- A amostra bimetálica de Co-Fe/SBA-15 apresentou menor percentual de decréscimo na área específica, volume total de poros e diâmetro médio em comparação às amostras monometálicas suportadas em SBA-15; e também um menor percentual de decréscimo nos valores da área específica e diâmetro de poro, em comparação a amostra bimetálica de Co-Fe/HMS (DDA), sugerindo uma preservação estrutural ligeiramente superior ao suporte SBA-15 em relação aos suportes HMS após a impregnação bimetálica.

- O diâmetro médio de poro para as amostras bimetálicas suportadas em HMS (TDA) e SBA-15 variou muito pouco em relação ao diâmetro médio de poro do suporte original. Contudo, para a amostra Co-Fe/HMS (DDA) este valor excedeu o diâmetro médio do respectivo suporte, sugerindo uma maior tendência de aglomeração de partículas metálicas nesse tipo de material mesoporoso. Este fato foi também evidenciado na análise por MET, onde a formação de aglomerados foi observada em maior extensão para essa mesma amostra.
- Os resultados obtidos por DRX referentes aos valores das distâncias interplanares e parâmetros de célula, para as amostras bimetálicas suportadas em HMS e SBA-15, praticamente não sofreram alterações em relação aos valores dos suportes originais, indicando a preservação das mesoestruturas.
- A identificação de fases estimadas por DRX, para as amostras bimetálicas, revelou fases idênticas de Co_3O_4 e CoFe_2O_4 para todos os tipos de suporte mesoporoso. No caso específico do suporte HMS (TDA), a fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (trigonal) foi também identificada. A amostra de Co-Fe/SBA-15 apresentou o maior percentual da fase de óxido de cobalto enquanto que para a amostra de Co-Fe/HMS (DDA), foi encontrado o maior percentual da fase CoFe_2O_4 . Os diâmetros médios dos cristalitos, estimados por DRX, foram maiores para a amostra de Co-Fe/HMS (TDA) em comparação às demais bimetálicas.
- Os valores da espessura de parede para os suportes do tipo HMS, determinado através das análises de DRX, foram maiores em relação ao já reportada na literatura, sugerindo a formação de paredes espessas e estáveis. As amostras bimetálicas suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA) seguiram a mesma tendência, com um valor ligeiramente superior para a amostra Co-Fe/HMS (TDA).
- Para a amostra bimetálica Co-Fe/HMS (TDA), o perfil de RTP registrou para este suporte utilizado, temperaturas maiores de redução da espécie Co_3O_4 em comparação as amostras monometálicas baseadas em cobalto, embora o perfil de redução referente à amostra bimetálica tenha sido similar às amostras monometálicas. Isto sugere possíveis interações entre óxidos de cobalto e ferro.
- As curvas obtidas por RTP (temperaturas acima de 900 K) mostraram uma interação metal-suporte ligeiramente maior para a amostra bimetálica suportada em HMS (DDA) em relação ao suporte HMS (TDA).

- Para a amostra Co-Fe/SBA-15, foi possível observar o deslocamento dos dois picos de redução para temperaturas ligeiramente menores em relação às amostras bimetalicas suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA), sugerindo um processo de redução mais fácil. Entretanto, foi evidenciado, também, um deslocamento para temperaturas maiores da faixa correspondente a possíveis interações com o suporte, indicando um processo mais intenso com o suporte SBA-15.
- No caso das amostras bimetalicas suportadas em HMS, foi observado um ligeiro incremento das temperaturas de redução, especialmente no segundo estágio, com o decréscimo do comprimento da cadeia da amina correspondente. Isto sugere uma maior tendência de interação entre metal-suporte para a amostra Co-Fe/HMS (DDA), conforme observado pelo perfil RTP em temperaturas acima de 900 K. Além disso, a presença de cristaltos menores de óxido de cobalto encontrados na amostra de Co-Fe/HMS (DDA), de acordo com resultados de DRX, pode representar uma maior dificuldade de redução.
- Os resultados obtidos por quimissorção de H₂ para as amostras bimetalicas revelaram maior dispersão destas em relação às amostras monometalicas de ferro, e menor dispersão comparativamente as amostras monometalicas baseadas em cobalto. Não ocorreu uma diferença significativa do valor da dispersão metálica para as amostras bimetalicas suportadas em HMS (DDA), HMS (TDA) ou SBA-15. Contudo, a amostra de Co-Fe/HMS (DDA) apresentou uma dispersão ligeiramente superior às demais bimetalicas.
- Através das imagens obtidas por MET, foi possível observar a ocorrência de partículas dispersas e também de aglomerados para as amostras monometalicas e bimetalicas suportadas em HMS (DDA) e SBA-15. Entretanto, para a amostra Co-Fe/SBA-15 foi indicado a presença de uma menor fração de aglomerados em relação à Co-Fe/HMS (DDA) que poderia ser atribuído ao maior diâmetro de poro do suporte SBA-15.
- A análise por difração de elétrons revelou a ocorrência da fase Co₃O₄ para a amostra Co-Fe/HMS (DDA) em concordância com os resultados da análise de DRX.
- Para a amostra Co-Fe/HMS (DDA) foi observada por MET a formação de partículas menores em relação à amostra Co-Fe/SBA-15; sugerindo a

possibilidade de um processo mais difícil de redução para a amostra bimetálica suportada em HMS (DDA). Essa evidência está de acordo com os resultados obtidos por RTP.

- Para ambas as amostras bimetálicas de Co-Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/SBA-15, os diâmetros médios das partículas, estimados através de imagens obtidas por MET, não diferiram significativamente em relação aos determinados por análise de DRX.
- A análise por XPS revelou a ocorrência de Co_3O_4 como fase predominante do cobalto na amostra de Co-Fe/HMS (DDA) em concordância com os resultados da análise de DRX. Indicou ainda, a formação de silicato de Co para a amostra monometálica de cobalto, comprovando a interação metal suporte (HMS (DDA)).
- A conversão de CO (%) decresceu na seguinte ordem na série HMS (DDA): Fe/HMS (DDA) < Co-Fe/HMS (DDA) < Co/HMS (DDA), baseada em iguais condições de reação.
- A menor seletividade para a formação de CO_2 foi observada para o catalisador de Co/HMS (DDA). Pode ser sugerido, que a utilização do suporte HMS (DDA) tenha contribuído para uma maior estabilidade dessa amostra perante a reação WGS, ressaltando que o cobalto possui baixa atividade para a reação de deslocamento WGS. A seletividade de 0,6% evidenciada pelo cobalto foi inferior a valores previamente publicados na literatura para diferentes suportes em iguais condições de reação.
- O catalisador *Co-Fe/HMS (DDA)* apresentou aumentos de 45% e 23% nas seletividades para C_{5+} e álcoois, respectivamente, em relação ao catalisador de Fe/HMS (DDA) nas condições da reação de Fischer-Tropsch.
- Um maior percentual de olefinas, 22,4%, na faixa de ($\text{C}_2\text{-C}_4$) e maior valor da razão olefina/parafina (0,7) na distribuição do produto de ($\text{C}_1\text{-C}_{15}$) foram encontrados para *Co-Fe/HMS (DDA)*, em relação ao catalisador Fe/HMS (DDA).
- O catalisador bimetálico *Co-Fe/HMS (DDA)* apresentou o maior valor do parâmetro da probabilidade de crescimento da cadeia (α), em comparação as demais amostras suportadas na sílica mesoporosa HMS (DDA), possibilitando uma maior seletividade de frações mais pesadas.
- A seletividade para a metanação decresceu 33% para o catalisador *Co-Fe/HMS (DDA)* em relação ao catalisador monometálico de ferro suportado em

HMS (DDA). A ocorrência de uma maior redução do catalisador Co-Fe/HMS (DDA) favoreceu uma menor metanação.

- A conversão de CO (%) aumentou na seguinte ordem na série SBA-15: Co/SBA-15 > Fe/SBA-15 > Co-Fe/SBA-15, baseada em iguais condições de reação.
- A distribuição de produto para o *Co-Fe/SBA-15* mostrou a mesma tendência que a observada para o Fe/SBA-15, Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/HMS (DDA), com a geração de hidrocarbonetos e alcoóis. Os catalisadores bimetálicos apresentaram conversões e seletividades próximas aos monometálicos de ferro.
- O catalisador bimetálico de *Co-Fe/SBA-15* exibiu uma maior seletividade para a fração C₂-C₄ em relação ao catalisador de Fe/SBA-15 e foi praticamente igual à seletividade evidenciada pelo Co-Fe/HMS (DDA) para essa mesma faixa de hidrocarbonetos.
- Um maior valor do parâmetro α foi estimado para o catalisador *Co-Fe/SBA-15* em relação ao Fe/SBA-15, mas inferior ao valor de α calculado para o Co-Fe/HMS (DDA).
- O catalisador *Co-Fe/SBA-15* apresentou um menor percentual de olefinas na distribuição geral do produto em comparação ao Co-Fe/HMS (DDA), mas superior ao Fe/SBA-15.
- Uma menor seletividade para a fração C₅₊ e maior para álcoois foram obtidas para o catalisador *Co-Fe/SBA-15* em comparação ao catalisador Co-Fe/HMS (DDA).
- Valores menores das seletividades (%) para CO₂ foram mostradas para ambos os catalisadores bimetálicos em relação aos catalisadores de Fe/SBA-15 e Fe/HMS (DDA).
- Os catalisadores *Co-Fe/SBA-15* e Fe/HMS (DDA) exibiram valores iguais de conversão de CO (%), mas a amostra bimetálica favoreceu uma maior seletividade para alcoóis, um valor superior do parâmetro α e uma menor seletividade para a geração de CO₂.
- Ambos os catalisadores bimetálicos *Co-Fe/HMS (DDA)* e *Co-Fe/SBA-15* exibiram valores elevados de seletividade para C₂, C₃₌ e 1-C₄₌ e menores valores para CO₂ em relação aos catalisadores Fe/HMS (DDA) e Fe/SBA-15.

5.2. Sugestões

Os estudos realizados ao longo deste trabalho podem ser aperfeiçoados visando à otimização dos materiais empregados na preparação dos catalisadores, das condições utilizadas durante a preparação desses catalisadores, das técnicas de caracterização e das condições da reação de Fischer Tropsch. Dentre as principais sugestões para dar continuidade a este trabalho são indicadas:

- Variar o uso de reagentes no preparo da sílica mesoporosa, possibilitando a obtenção de poros maiores de modo a favorecer a seletividade para frações mais pesadas.
- Avaliar a possibilidade de uso de promotores co-impregnados nos diversos catalisadores suportados na sílica mesoporosa HMS, objetivando aprimorar as propriedades catalíticas dos mesmos.
- Aprimorar as condições de ativação dos catalisadores visando um processo mais efetivo de redução. Este estudo deverá considerar os resultados obtidos pelos perfis de RTP para os vários catalisadores.
- Realizar um estudo de otimização das condições experimentais da reação de Fischer-Tropsch, (temperatura, pressão e a velocidade espacial), objetivando maximizar a conversão do CO e a seletividade para as faixas de hidrocarbonetos desejadas.
- Avaliar as propriedades catalíticas dos catalisadores bimetálicos, para diferentes razões de Co/Fe introduzidas durante o preparo da amostra.
- Avaliar as propriedades catalíticas dos diversos catalisadores para diferentes razões H_2/CO no gás de síntese, para analisar a influência de diferentes cargas (por exemplo, biomassa).
- Caracterizar os catalisadores no estado reduzido por DRX e XPS.